

Europäisches Patentamt

Veröffentlichungsnummer:

0 292 772

European Patent Office Office européen des brévets Administration THOMAN

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG OF THE CLAMP OF MEDICAL

(29) Anmeldenummer: 88107467.8

(1) Int. Ci.4 C08G 63/66 , C08G 18/44 , C08G 18/10

2 Anmeldetag: 10.05.88

Priorität: 21.05.87 DE 3717060;

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.11.88 Patentblatt 88/48

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB IT LINL SE

success control of the projection

Anmelder: BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(2) Erfinder: König, Klaus, Dr. Zum Hahnenberg 40 D-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: Barnes, James Michael

Bechhausen 60

D-5632 Wermelskirchen(DE)

Polyether-Polycarbonat-Diole, ihre Herstellung und Verwendung als Ausgangsprodukte für Polyurethankunststoffe.

* \$1:67 354 1 8 3

11 1 3

Tydroxyl-Endgruppen aufweisende Polyether-Polycarbonate mit MG von 500-12.000, bestehend aus Hexamethylengruppen und gegebenenfalls bis zu 50 Mol-% der Hexamethylengruppen aus Penta-, Hepta-, Octa-, Nona- oder Decamethylengruppen, die statistisch, alternierend oder blockweise durch Ether- und Carbonatgruppen verknüpft sind, wobei das Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen 5:1 bis 1:5 beträgt.

Xerox Copy Centre : 1.

of the above and all appropriate comments and the second weight a book profit in the contract

end the provide the foreign and provide a granger from any many of the grant and bear new age.

EP 0 292 772 A2

The transfer of the AP A. Gigani india and entitional rate to 1581 to the Same Same and Polyether-Polycarbonat-Diole, ihre Herstellung und Verwendung als Ausgangsprodukt für Polyurethan-មានប្រជាពលរបស់ បានប្រជាពលរបស់ សមានប្រធានក្នុង **kunststoffe** (ស្រែសមាស់ បន្តថ្ងៃស្វែកិច្ច) បាន សេថិ

1 Jackman diena nei ZoS roni en en Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyether-Polygarbonat-Diole auf Basis des 1,6-Hexandiols, die Herstellung dieser Produkte sowie ihre Verwendung als Ausgangsstoffe für hochwertige Polyurethanis the Kunststoffe, the graphs of the obligation of the complete subsection in the contract.

Aliphatische Polycarbonat-Diole sind seit langem bekannt. Sie werden aus nicht vicinalen Diolen durch 5 Umsetzung mit Diarylcarbonat (DOS 1915 908), Dialkylcarbonat (DOS 2555 805), Dioxolanonen (DOS 2523 352); Phosgen (DOS 1595, 446), Bis-chlorkohlensäurgestern (DP 857 948) oder Harnstoff (P. Ball, H. Fuillmann und W. Heitz, Angew. Chem. 92 1980 Nr. 9, S. 742, 743) hergestellt. Von den in der Literatur beschriebenen Diolen haben bislang nur solche auf ausschließlicher oder vorwiegender Basis des 1.6-Hexandiols größere technische Bedeutung erlangt. So werden aus Hexandiolpolycarbonat nach bekannten 10 Verfahren hochwertige Polyurethan-Ela stomere und -Beschichtungsmittel hergestellt, die insbesondere wegen der hervorragenden Resistenz gegen hydrolytische Einflüsse für die Herstellung von Artikeln mit langer Lebensdauer eingesetzt werden. Die Hydrolysefestigkeit solcher Polyurethane ist bekanntlich um Größenordnungen besser als die von Polyurethanen auf Basis von Adipinsäure-Polyester als Diolkomponente. Reine Hexandiolpolycarbonate (Mol.-Gew. 500-4,000) sind Wachse mit einem Erweichungspunkt von 45-55 °C (je nach MG). Die Kristallisationsneigung des Weichsegments führt dazu, daß die entsprechenden Polyurethane bei tiefen Temperaturen zum Verhärten neigen und ihre Flexibilität verlieren. Um diesen grävierenden Nachteil zu beheben, wurden Hexandiolpolycarbonate hergestellt, bei denen der Erweichung-Spunkt durch Einbau von Störkomponenten je nach deren Anteil mehr oder weniger stark erniedrigt war. Da die hierfür geeigneten längerkettigen Diole technische nicht verfügbar waren, wurde hierfür Adipinsäure 20 (DAS 1964 998), Caprolacton (DAS 1770 245) oder Di-, Tri-und Tetraethylenglykol (DAS 2221 751) verwendet. Die Folge war eine Verminderung der Hydrolysefestigkeit der Polyurethane durch die leichter hydrolysierenden Estergruppen bzw. die hydrophilen Ethersegmente

Ein weiterer Nachteil der Hexandiolpolycarbonate ist deren relativ hohe Eigenviskosität (z. B. ca. 5.000 mPa.s bei 60° C, MG 2.000), die insbesondere dann zu gewissen Verarbeitungsschwierigkeiten führt, wenn 25 die Polyurethan-Herstellung nach dem Zweistufenverfahren über ein Isocyanat-Prapolymer erfolgen soll.

Hochwertige Polyurethane (PU) werden zunehmend in Gebieten eingesetzt, bei denen die entsprechenden Artikel außer hydrolytischen Einflüssen auch dem Angriff durch Mikroorganismen ausgesetzt sind. Dies in Druckereis, oder, Textilbetrieben, für Kabelummantelungen, für Federelemente und Schwingungsdämpfersim, Maschinenbau, für Beschichtungen von Markisen, Flachdächern und Gartenmöbeln sowie für Elastomerfasern in Freizeittextillen. Hier zeigen PU auf Basis von aliphatischen Polycarbonaten eine ähnliche Anfälligkeit wie solche auf Basis aliphatischer Polyester.

Bekannterweise sind Polyurethane auf Basis von Rolyethern bedeutend resistenter gegen den Abbau durch Mikroorganismen. Die für die genannten Einsatzgebiete mit, hohen Qualitätsanforderungen ausschließlich in Frage kommenden und auch verwendeten Polymerisate des Tetrahydrofurans weisen hier wiederum einige andere Nachteile auf. So führt auch hier die Kristallinität zu einer Verhärtungstendenz des would repubbe tiefen Temperaturen; insbesondere dann, wenn das angestrebte Eigenschaftsprofij der PU den e des pois Einsatz von Weichsegmenten mit mittleren MG von 2.000 und höher erfordert. Die Quellbeständigkeit der NormaliseRU sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln ist nur mäßig; das gleiche gilt für die The art of Weiterreißfestigkeit. The rest of the property of t

The first feet

The transfer of the state of th

Committee to be broken the committee of

in the state of the state of Carrier and the second of the

·. · .50 ·. m =, 0 - .18,

ihre Herstellung und Verwendung beschrieben.

The state of the state of the state of

Sie werden durch Kondensation von Polytetramethylenetherglykolen vom mittleren Molekulargewicht 500-3.000, vorzugsweise 650-2.900, mit Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten oder Phosgen hergestellt.

NO VERSIONS

aibi jatrahn

Same asi

10

.

57 - 1 F) 6 15

Αï,

(1854 - 17

ed district

1 10 52 0 0 53 0 5 1 1 5 5 1

n til del tib

30

 \mathcal{V}_{ω}

าไรถอบ เกล

بالإدال أأتانهم

1 39 35 4

propried to

90. F. FB119

Card

4. 7 STR 70

entration of the

 $\{f, C\} \in \mathcal{F}$ 35

.- .3

' ₄1' ,

- 1, 1

20

allound

für die mittleren Molekulargewichte der Polyethercarbonate ergibt sich aus der allgemeinen Formel in Bereich von 828 bis 51.192. Für das Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen resultiert als iniedrigster Welt 12.11@als hodister Welt 46.9: thru pout that a see the choice is a recommendation of the comments of the co

Der nur geringfügige Austausch von Ethergruppen durch Carbonatgruppen in den beschriebenen Produkten bewirkt naturgemäß auch nur eine geringfügige Änderung im Eigenschaftsbild der Polyethercarbonate gegenüber den reinen Polytetramethylenetherglykolen.

Dies gilt auch für die aus dem US Patent Nr. 4476 293 bekannten Produkte, wo zur Herstellung von Polyethercarbonat-Diolen als Ausgangsprodukte Copolyether-Diole aus Tetrahydrofuran und 10-80 Gew.-% eines anderen cycli schen Alkylenoxids mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen im Ring (Epoxide und Oxetane, MG 600-3.000) zu Polycarbonatén kondensiert werden.

Zur Herstellung hochwertiger Polyurethane sind derartige Produkte nur schlecht geeignet; da der Anteil an hydrophilen Ethersegmenten und/öder seitenständigen Substituenten die Gebrauchseigenschaften der Polyurethanerzeughisse erfahrungsgemäß stark negativ beeinflussen.

Es sind auch Hydroxyl-Endgruppen aufweisende Polyether auf Basis des 1,6-Hexandiols längst bekannt. Sie können durch Direktveretherung von Hexandiol mit sauren Katalysatoren wie z. B. p-Toluolsulfonsäure (USP 2492 955) oder Benzol- bzw. Naphthalindisulfonsäure (DAS 1570 540) hergestellt werden.

Die bei Temperaturen von 150-200° C verlaufende Kondensation ist um so mehr von Nebenreaktionen und Verfärbungen begleitet, je höher die angestrebten mittleren Molekulargewichte sind. Zum Erreichen von Molekulargewichten von 1.000-2.000, wie sie in der Polyurethan-Chemie üblich und erforderlich sind, sind lange Reaktionszeiten bei relativ hoher Temperatur efforderlich, mit dem Kondensationswasser destillieren die Nebenprodukte Oxepan, Hexadien und Hexenol ab, wodurch die Ausbeute stark vermindert wird (USP MERCHANICAL CONTRACTOR AND CONTRACTOR 2492 955).

Außerdem besteht die Gefahr, daß die Produkte anstelle von OH-Gruppen endständige Doppelbindungen enthalten, die sich bei der Polyurethansynthese als Kettenabbrecher störend bemerkbar machen (USP porture stom or sensi Car Sittle Hit Hartington 1 7 7 The to this

Die Hexandiologyether sind kristallin mit Erweichungspunkten über 60 C; die daraus hergestellten PU zeigen ein schlechtes Tieftemperaturverhalten (schlechte Flexibilität in der Kälte, Dehnungskristallisation). Aus den genannten Gründen haben sie bislang auch noch keinerleitechnische Bedeutung erlangt.

馇.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man zu einer sehr brauchbaren Polyolkomponente zur Herstellung hochwertiger PU-Kunststoffe gelangt, die alle Nachteile der genannten Ausgangsprodukte nicht aufweisen, wenn man kurzkettige Veretherungsprodukte des Hexandiols mit geeigneten Derivaten der Kohlensäure zu längerkettigen Polyether-Polycarbonat-Diolen umsetzt. Franklich in 1988 1981

Ein Gegenstand der Vorliegenden Erfindung sind somit Hydroxyl-Endgruppen aufweisende Polyether-Polycarbonate mit MG von 500-12.000, vorzügsweise 700-6.000, bestimmt durch Messung der OH-Zahl, bei denen Hexamethylengruppen und gegebenenfalls bis zu 50 Mol-% der Hexamethylengruppen Penta-, Hepta-, Octa-, Nona- oder Decamethylengruppen, vorzugsweise aber ausschließlich Hexamethylengruppen statistisch, alternierend oder blockweise durch Ether- und Carbonatgruppen verknüfpt sind, wobei das Verhaltnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen von 5:1 bis 1:5; vorzugsweise von 3:1 bis 1:3 beträgt.

कार अनुवारी Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der neuen Polyether-Polycarbonate, die dadurch gekennzeichnet sind. daß man in der ersten Reak tionsstufe Polyetherdiole mit MG von 150-500, vorzugsweise 180-400, durch an sich bekannte Veretherung von Hexandiol-1.6 und gegebenenfalls Heptandiol-1,7. Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9, vorzugsweise ausschließlich Hexandiol-1,6, oder durch Einwirkung von Basen auf entsprechende Gemische von α.Ω-Diolen, α.Ω-Halogenalkoholen und α.Ω-Dihalogenalkanen herstellt und in der 2. Reaktionsstufe die Polyetherdiole in an sich bekannten Weise, gegebenenfalls zusammen mit Pentandiol-1.5, Hexandiol-1.6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9/oder Decandiol-1,10, vorzugsweise ausschließlich die Polyetherdiole, gegebenenfalls im Gemisch mit Hexandiol-1,6, mit Diarylcarbonaten, Dialkylcarbonaten, Dioxolanonen, Hexandiol-bischlorkohlensäureesten, Phosgen oder Harnstoff, vorzugsweise mit Diphenylcarbonat, zu Polyether-Polycarbonaten mit MG von 500-12.000, vorzugsweise 700-6.000 umsetzt, wobei der Gesamtanteil der aliphatischen Reste außer Hexamethylenresten in den beiden Reaktionsstufen höchstens 50 Mol-% ausmachen därf.

> Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethan-Kunststoffen durch Umsetzung von höhermolekularen, mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen gegebenenfalls weiteren niedermolekularen Di- und Polyolen, niedermolekularen Kettenverlängeren und gegebenenfalls Treibmitteln mit Di- und/oder Polyisocyanaten nach dem Ein-oder Zweitstufenverfahren, gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln oder in wäßriger Emulsion und übliche Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeich net, daß die höhermolekularen Hydroxyverbindungen, zumindest zu 50 Gew.;% aus den erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonaten bestehen.

Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonat-Diole sind:

for a mean abdeamobbase, nations for a reast with each 1. Für die Polyetherdiole: Hexandiol-1,6, Heptandiol-1.7, Octandiol-1,8, Nonandiol-1.9, Decandiol-1,10, 6-Chlorhexanol, 6-Bromhexanol, 1,6-Dichlorhexan, 1,6-Dibromhexan, vorzugsweise ausschließlich Hexandiol-1,6.417

In the above a progression of the first and the first against the same of

2. Als Katalysatoren für die Veretherung der Diole können Schwefelsäure, Butansulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure, Benzol- und Totuolsulfonsäure, Benzol-und Naphthalindisulfonsäuren, saure lonenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, saure Tonerden eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Naphthalin-1,5-distilfonsäure in Anteilen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1 in Multiple girlish to Gew.-% eingesetzt.

3. Als gegebenenfalls zusammen mit den Pelyethern der ersten Reaktionsstufe in der zweiten resimplifies and the first of the second control of Reaktionsstufe weitere einsetzbare Polyole: Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1.8, Nonandiol-1,9, Decandiol-1,10, Oligo mere des Ethylenoxids und 1,2-Propylenoxids wie Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Di- und Tetrapropylenglykol. Zur Verzweigung können auch geringe Mengen an Trimethylolethan und -propan sowie Pentaerythrit अमेर र प्रमेश अमें जर्म के अर पोर्टिंग कर कर

eingesetzt werden. Vorzugsweise werden keine weiteren Polyole oder nur Hexandiol-1,6 mitverwendet.

. 5

13 1

65 3

1 1 1 2 Mail

1 36.1

25

Acres die

1.7 6 10 m

40

o sumply

moters, i Linguist, Agrical J

 $\mathcal{H}(G^{(1)})$

. 45 . 905 J

5,50 % %

A 16.

. 1 .:55

4. Zur Umsetzung mit den Polyethern der ersten Reaktionsstüfe können folgende Verbindungen tulighters were together has real or to highly some in the verwendet werden: Diarylcarbonate wie Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylyl-, Dinaphthyl-carbonat, Dialkylcarbonate wie Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Dicyclohexyl-carbonat, Dioxolanone wie Ethylen- und Propylencarbonat, Hexandiol-1,6-bischlorkohlensäureester, Phosgen und Harnstoff. Bevorzugt wird Diphenylcarbonat verwendet.

Die erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonate können in allgemeiner Weise wie folgt hergestellt CONTRACTOR SET IN THE SET OF SERVICE

Hexandiol, gegebenenfalls im Gemisch mit einem der angeführten a.g-Diole, wird mit dem Katalysator, bevorzugt Naphthalin-1,5-disulfonsäure, auf 150-200 C erhitzt. Dabei wird in 3 bis 15 Stunden je nach Temperatur und Ka talysatormenge die dem angestrebten Molekulargewicht (150-490) entsprechende Wassermenge abdestilliert. Die Kondensation kann entweder bei Normaldruck unter Überleiten von Stickstoff oder unter Einleiten eines Inertgases (N2 oder CO2) in die Schmelze und/oder unter Verwendung eines Schleppmittels zur Accotropen Abdestillation des Wassers oder im Vakuum (50-200 mbar) durchgeführt werden. Mit dem Kondensationswasser und gegebenenfalls dem Schleppmittel destilliert als Nebenprodukt Oxenan (Hexamethylenoxid) ab, dessen Menge je nach Kondensationsdauer und Temperatur 2-6 Mol-% des eingesetzten Hexandiols beträgt. วิ.ที. ที่ได้เดียวย์ที่ คน เปลียชิตหน้า และคำ เดอบ ดอยดา คน และ

Die niedrigste Nebenproduktbildung und auch die besten Farbzahlen für die Polyether werden durch aceotrope Abdestillation des Wassers erreicht. Als Schleppmittet können z. B. Toluol, Xylol, Benzinfraktionen. Cyclohexan, Chlorbenzol verwendet werden. Besonders gut ist das Oxepan selbst geeignet, da dessen Anwesenheit seine Neubildung aus Hexandiol etwas zurückdrängt. Die Menge des Schleppmitels wird so bemessen, daß das Reaktionsgemisch bei der Reaktionstemperatur daueme am Sieden gehalten wird. Für Qualität und Ausbeute der Polyether ist es günstiger, bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten und dafür längere Reaktionszeiten in Kauf zu nehmen (z. B.: 170 C.16 Sturiden).

Nach Erreichen des angestrebten Kondensationsgrades (ermittelbar aus der abdestillierten Wassermenge) wird das Reaktionsgemisch auf unter 100°C abgekühlt und mit 5-10 Gew.-% Wasser zur Hydrolyse etwaig gebildeter Sulfonsäureestergruppen 1-3 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird der saure Katalysator mit wäßrigem Alkali oder mit Ammoniak neutralisiert. Nach Abdampfen von Wässer, Lösungsmittel und Ringether im Vakuum werden die festen, unlöslichen Salze der Sulfonsäure abfiltriert!

Man erhält leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten oder niedrigschrnelzende Wachse mit Molekulargewichten von 150-500, bestimmt nach der OH-Zahl, vorzugsweise mit MG von 180-400. Gegebenenfalls können die Polyether durch Destillation oder fraktionierte Extraktion in 1,6-Hexandiol, Ω,Ω-Dihydroxydihexylether und höhere Oligomere aufgetrennt werden. höhere Oligomere aufgetrennt werden.

Ebenso ist es möglich, das Molekulargewicht der Polyether durch Abdestillieren eines Teiles des nicht umgesetzten Hexandiols auf einen gewünschten höheren Wert einzustellen.

Die Polyether werden dann in der zweiten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 120-220°C, vorzugsweise von 130 -200°C, und Drucken von 200 bis 1 mbar, mit Diphenyl-carbonat, unter Abdestillieren von Phenol kondensiert. Hierzu kann der Polyether aus der ersten Stufe gegebenenfalls nach einer der oben beschriebenen Vorbehandlung und/oder nach Vermischen mit Hexandiol und/oder gegebenenfalls einem weiteren Polyol eingesetzt werden. Die carbonatbildende Verbindung wird in einem definierten Unterschuß eingesetzt, so daß das angestrebte Molekulargewicht gemäß folgender Gleichung resultiert: IN NOV. THAT PLACE

MG (Polycarbonat) = n x MG (Diol) + (n-1) x 26 Dabei bedeutet n die Molzahl des eingesetzten Diols und (n-1) die Molzahl der eingesetzten Carbonatbil化分类色谱

.denden Verbindung. 26 ist das MG der Carboxylgruppe vermindert um 2.

Die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe kann durch Basen oder Übergangsmetallverbindungen

katalysiert werden.

Die erhaltenen Rolyetherpolycarbonate sind relativ niedrigviskose Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Wachse. Wird als Rolyolkomponente nur 1,6-Hexandiol verwendet, so hängen die Erweiand to any chungspunkte, der resultierenden Polyether-Polycarbonate vom Verhältnis Carbonatgruppen zu Ethergruppen ab., Beträgt, dieses etwa 1,25:1, so wird ein Schmelzpunktminimum bei 18-22 C (je nach Molgewicht) erreicht, d. h. solche Produkte sind bei Raumtemperatur flüssig und daher leichter handhabbar. Sie sind die bevorzugten Polyetherpoly-carbonate gemäß der vorliegenden Erfindung.

1. dig., 10 Die erfindungsgemäßen Polyether Polycarbonate können insbesondere zu PU-Kunststoffen verarbeitet werden, die günstige Eigenschaften aufweisen. Neben den günstigen Verarbeitungseigenschaften der Polyetherpolycarbonate wegen ihrer relativ niedrigen Viskosität, insbesondere bei der Verärbeitung zu Polyisocyanat-Präpolymeren, ergeben sie PU mit sehr guter Elastizität, Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit und Bruchdehnung. Außerdem PU mit einer guten Flexibilität bei niedrigen Temperaturen und sehr 15 niedrigen Einfriertemperaturen. Solche PU erhält man auch beim Einsatz von Polyether-Polycarbonaten, deren Erweichungspunkte oberhalb 30 C liegen. Außerdem zeigen die PU eine gute Resistenz gegen to promit hydrolytische und bakterielle Einflüsse

I. Zur Herstellung der Polyurethan-Kunststoffe werden neben den erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonaten, gegebenenfalls als höhermolekulare Hydroxylverbindungen, folgende Verbindungen eingeor or with a contract to the second

Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400-10.000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, spezielle solche vom Molekulargewicht 500 bis 8,000, vorzugsweise 700 bis 6,000, z. B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen

🔐 🔐 30 -, dukte von mehr wertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen www. and mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen. Carbonsäuren, Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls; z. B. durch Halogenatome, substituiert und oder ungesättigt sein.
Als Beispiele für solche Carbensäuren und deren Derivate seien genannt:

entire on it by the some area of close office of the special particles are a second of the

.. 20

10 35 1.1

121.37

-1-1

18 St. W. Sec.

N. C.

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleins säureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten. Fettsäuren wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsaure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) and -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neo pentyiglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan. 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. a-Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω-Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

b) Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht. vorzugsweise zwei bis drei. Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF3, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenen-55 falls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4.4 - Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylen diamin hergestellt. Auch Sucrosepolyether, wie sie z. B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben

werden, sowie auf Formit oder Formose gestartet) Polyether (DE-Offenlegungschriften 2 639 983 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.

Convigion and Co. 15 co. 1

c) Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z. B. um Polythiomi-

schether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

the way is the state of the second processing the second content.

d) Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4 -Dioxethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z. B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

e) Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und . ม ระวัสเทศสารณ 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).

f) Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Konden-

٠٠.

4,1000

4150 Magain

Araso (*)

Store in

4.70 98

ACCEPTED A

C. 54 Al

1971 153

g) Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z. B. Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldenyd-Harze oder auch an Harnstoff-

Formaldehyd-Harze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

h) Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden. So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195 ein Gemisch aus verschiedenen Poly hydroxylverbindungen (z. B. aus einem Polyether-und einem Polyesterpolyol) durch Veretherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Etherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist. Es ist auch möglich, z. B. gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 559 372 in die Polyhydroxylverbindungen Amidgruppen oder gemäß DE-Offenlegungsschrift 2,620 487 durch Umsetzung mit polyfunktionellen Cyansaureestern Triazingruppen einzuführen, Durch Umsetzung eines Polyols mit einer weniger als äquivalenten Menge eines Diisocyanatocarbodiimids und anschließende Reaktion der Carbodiimidgruppe mit einem Amin, Amid, Phosphit oder einer Carbonsäure erhält man Guanidin-, Phosphonoformamidin- bzw. Acylharnstoffgruppen aufweisende Polyhydroxylverbindungen (DE-Offenlegungsschriften 2 714 289, 2 714 292 und 2 714 293). Von besonderem Interesse ist es in manchen Fällen, die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen durch Reaktion mit Isatosäureanhydrid vollständig oder teilweise in die entsprechenden Anthranilsaureester überzuführen, wie es in den DE-Offenlegungsschriften 2 019 432 und 2 619 840 bzw. den US-Patentschriften 3 808 250, 3 975 428 und 4 016 143 beschrieben ist. Man erhält auf diese Weise höhermolekulare Verbindungen mit endständigen aromatischen Aminogruppen.

Durch Umsetzung von NCO-Präpolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und anschließende Hydrolyse erhält man gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 546 536 bzw. US-Patentschrift 3 865 791 höhermolekulare, endständige Aminogruppen aufweisende Verbindungen. Weitere Herstellungsverfahren für höhermolekulare Verbindungen mit endständigen Aminogruppen oder Hydrazid-

gruppen werden in der DE-Offenlegungsschrift 1 694 152 (US-Patentschrift 3 625 871) beschrieben.

i) Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derärtige Polyhydroxylverbindungen werden z. B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z. B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z. B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

56 14 101 6 62

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift, 3,637,909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemaße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit. Polyhydroxylverbindungen, in welche durch radikalische Pfropipolymerisation mittels ungesättigter Carbonsauren sowie gegebenenfalls welterer olefinisch ungesättigter Monomerer 70 Carboxylgruppen eingeführt werden (DE-Offenlegungsschriften 2 714 291, 2 739 620 und 2 654 746) können mit besonderem Vorteil in Kombination mit mineralischen Füllstoffen eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunst-

stoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschäften.

vs Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45-71, beschrieben Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbinzo dungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400-10,000, z. B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen, niedrigschmelzende und hochschmelzende

Polyhydroxylverbindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungsschrift 2 706 297).

li. Gegebenenfalls als niedermolekulare Kettenverlängerer:

Z5 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 400. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufwei sende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, 30 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Mölekulargewicht von 32 bis 400

437948470947

tractor Aya

Programme

35.

NAME OF STREET

1 14 1 1 N

F1 12 540 50

- 1997 to 1 - 1

Profession ME Fig.

 $\{(f_1,f_1),\dots,(f_k)\}$

V 4 70

erini erini.

verwendet werden.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Ethylenglykol, Propylenglykol (1,2) und -(1,3). Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5). Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutendiol (US-Patentschrift 3 723 392), Glyzerin Trimethylolpropan, Hexantiol-(1,2,6), Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sprbit, Ricinusci. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglyköl, höhere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400. Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4 - Dihydroxy-diphenylpropan, Dihydroxymethyl-hydrochinon, Ethanolamin, Diethanola-

min, N-Methyldietanolamin, Triethanolamin und 3-Aminopropanol.

Als niedermolekulare Polyole kommen erfindungsgemäß auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen ("Formose") bzw. die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit") in Frage wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-Offenlegungsschriften 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512). Um Kunststoffe mit verbesserter Flammwidrigkeit zu erhalten setzt man diese Formosen mit Vorteil in Kombination mit Aminoplastbildern und oder Phosphiten ein (DE-Offenlegungsschriften 2 738 513 und 2 738 532). Auch Lösungen von Polyisocyanatpolyadditionsprodukten, insbesondere von ionische Gruppen aufweisenden Rolygrethanharnstoffen und oder von Polyhydrazodicarbonamiden, in niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen kommen erfindungsgemäß als Polyolkomponente in Beträcht (DE-Offenlegungsschrift 2 638 759).

rift 2 638 759). Erfindungsgemäß geeignete aliphatische Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,4-Tetramethylendiamin, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4 - und 4,4 -diaminodiphenylmethan, p-Xylylendiamin, Bis-(3-aminopropyl)methylamin, Diamino-perhydroanthrazene (DE-Offen legungsschrift 2 638 731) und cycloaliphatische Tria-

STAN MOTO COLORS CALL AND GET MATERIAL BEING

DOLONG CONTROL FIRST ASSET OF THE PROPERTY OF

EP 0 292 772 A2

mine gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 614 244. Auch Hydrazin und substituierte Hydrazine, z. B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide kommen erfindungsgemäß in Betracht, z. B. Carbodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Semicarbazido-alkylen-hydrazide wie z. B. β-Semicarbazido-propionsäurehydrazid (DE-Offenlegungsschrift 1 770 591), Semicarbazido-alkylencarbazinester wie z. B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester (DE-Offenlegungsschrift 1 918 504) oder auch Amino-semicarbazid-Verbindungen wie z. B. β-Aminoethylsemicarbazido-carbonat (DE-Offenlegungsschrift 1 902 931). Zur Steuerung ihrer Reaktivität können die Aminogruppen ganz oder teilweise durch Aldimin- bzw. Ketimin-Gruppen blockiert sein (US-Patentschrift 3

734 894; DE-Offenlegungsschrift 2 637 115).

Als Beispiele für aromatische Diamine seien Bisanthranilsäureester gemäß der DE-Offenlegungsschriften 2 040 644 und 2 160 590, 3.5-und 2,4-Diaminobenzoesäureester gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 025 900, die in den DE-Offenlegungsschriften 1 803 635 (US-Patentschriften 3 681 290 und 3 736 350), 2 040 650 und 2 160 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, die Ethergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-Offenlegungsschriften 1.770 525 und 1 809 172 (US-Patentschriften 3 654 365 und 3 736 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-Phenylendiamine (DE-Offenlegungsschriften 2 001 772, 2 025 896), 3,3 -Dichlor-4,4 -diamino-diphenylmethan, Toluylendiamin, 4,4 -Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-Offenlegungsschrift 2 404 976), Diaminodiphenyldithioether (DE-Offenlegungsschrift 2 509 404), durch Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-20 Offenlegungsschrift 2 638 760), Diaminobenzolphosphonsäureester (DE-Offenlegungsschrift 2 459 491), Sulfonat- oder Carboxylatgruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 720 166) sowie die in der DE-Offenlegungsschrift 2 635 400 aufgeführten hochschmelzenden Diamine genannt. Beispiele für aliphatisch-aromatische Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 734 574. and the second

Als Kettenverlängerungsmittel können erfindungsgemäß auch Verbindungen wie 1-Mercapto-3-aminopropan, gegebenenfalls substituierte Aminosäuren, z. B. Glycin, Alanin, Valin, Serin und Lysin sowie gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Aminophthalsäure verwendet werden.

Ferner können gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyurethanfeststoff, als sogenannte Kettenabbrecher mitverwendet werden. Derartige monofunktionelle Verbindungen sind z. B. Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol, Ethylenglykolmonoethylether.

Als weitere erfindungsgemäß geeignete niedermolekulare Polyole vom Molekulargewicht bis 400 35 Esterdiole der allgemeinen Formeln
HO-(CH₂)_x-CO-O-(CH₂)_y-OH und

HO-(CH₂)_x-CO-O-(CH₂)_y-OH und HO-(CH₂)_x-O-CO-R-CO-O-(CH₂)_x-OH

in denen

in denen

R einen Alkylrest mit 1-10, vorzugsweise 2-6, C-Atomen bzw. einen Cycloalkylen- oder Arylenrest mit 6-10

C-Atomen,

and an analysis X = 2-6 und to the second of the second o

Y = 3-5

10

sange of bedeuten, it is not be

pedeuten, z. Β. δ-Hydroxybutyl-ε-hydroxy-capronsäureester, ω-Hydroxyhexyl-γ-hydroxybuttersäureester. Adipinsäurebis-(8-hydroxyethyl)ester und Terephthalsäure-bis-(8-hydroxyethyl)ester: Diolurethane der allgemeinen Formel

HQ-(CH₂)_x-Q-CO-NH-R -NH-CO-Q-(CH₂)_x-QH

S 3 30

, ; :s. ·

in der R. einen Alkylenrest mit 2-15, vorzugsweise 2-6, C-Atomen oder einen Cycloalkylen- oder Arylenrest mit 6-50. 15 C-Atomen und

x eine Zahl zwischen 2 und 6 darstellen.

z. B. 1,6-Hexamethylen-bis-(β-hydroxyethylurethan) oder 4.4 Diphenylmethan-bis-(δ-hydroxybutylurethan); sowie Diolharnstoffe der allgemeinen Formel punk <mark>55</mark>, er ein ihre 20 gen lamen, mMeranin ihr Nordung in hand in typer ytot meste bis der sein in

The second of the experience of the second o

11 * 410 m 1 pr 1 mm

sends commented as a send anomaly new sendency new after this time, where we have the consequence in the commented of the content of the cont

Tomas Scenaria Law snebstychowyth (amterial nout) who have a confidential to the confidential of the confi 15 C-Atomen,

H Wasserstoff oder eine Methylgruppe und

z. B. 4,4 -Diphenylmethan-bis-(8-hydroxyethylharnstoff) oder die Verbindungs

this continue of the beautiful filters are

and the same and the same of t

alidado em ser discolar em em em em recarrenço y alenço e em com

a classification and leave of the distribution to the contraction and the second

Committee of the spirit by their

Für manche Zwecke ist es vorteilhaft. Polyole einzusetzen, welche Sulfonat- und oder Phosphonatgruppen enthalten (DE-Offenlegungsschrift 2 719 372), vorzugsweise das Addukt von Bisulfit an Butandiol-1,4 bzw. dessen Alkoxylierungsprodukte. III. Als Di- und/oder Polyisocyanate:

C.20. St. Tr. 150 to Hamberton Contingent to Employ

Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie zo B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

Q (NCO)

inder and inder n = 2-4, vorzugsweise 2.

par selvisian und

All acousts

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2-18, vorzugsweise 6-10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4-15, vorzugsweise 5-10 C-Atomen. einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-15, vorzugsweise 6-13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstöffrest mit 8-15, vorzugsweise 8-13 C-Atomen, bedeuten, z. B. Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat. Cyclobutan-1,3-diisocyanat. Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclonexan (DE-Auslegeschrift 1 202 785, US-Patentschrift 3, 401, 190), 2,4- und 2.6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1.3- und oder -1.4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4- und oder -4,4diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4 - und oder -4,4 -diisocyanat, Naphthylen-1,5diisocyanat.

> Ferner kommen beispielsweise erfindungsgemäß in Frage: Triphenylmethan-4,4,4,4 triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z. B. in den GB-Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäß der US-Patehtschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z. B. in der DE-Auslegeschrift 1 157 601 (US-Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden. Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-Patentschrift 1 092 007 (US-Patentschrift 3 152 162) sowie in den DE-Offenlegungsschriften 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350 beschrieben werden, Norbornan-Diisocyanate gemäß US-Patentschrift 3 492 330, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der GB-Patentschrift 994 890, der BE-Patentschrift 761 626 und der NL-Patentanmeldung 7, 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der US-Patentschrift 3 001 973, in den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der BE-Patentschrift 752 261 oder in den US-Patentschriften 3 394 164 und 3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyiso-

cyanate gemäß der DE-Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den US-Patentschriften 3 124 605, 3 201 372 und 3 124 605 sowie in der GB-Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisatinsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der US-Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den GB-Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der US-Patentschrift 3 567 763 und in der DE-Patentschrift 1 231 688 genannt werden. Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der DE-Patentschrift 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate gemäß der US-Patent-1. 3 - 3- F.D schrift 3 455 883.

124 Commission Report of the group of the 25

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate at the contract and the second zu verwenden.

Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung her gestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Besonders bevorzugt werden Naphthálin-1,5-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und Toluylendiisocyanat (80 % 2,4 und 20 % 2,6-isomeres).

IV. Gegebenenfalls als Hilfs- und Zusatzmittel:

1111

Sala SE

-14.

-35, San 45

50

- a) Wasser und/oder leicht flüchtige anorganische oder organische Substanzen als Treibmittel. Als organische Treibmittel kommen z. B. Aceton, Ethylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, 25 Chloroform, Ethylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diethylether, als anorganische Treibmittel z. B. Luft, CO₂ oder N2O in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen zu B. Azoverbindungen wie Azodicarbon amid oder Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, nerausgegeben von Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben worden de Sing Plant to a show a succession of the second of the seco
 - b) Katalysatoren der an sich bekannten Art, z. B. fertiäre Amine, wie Trietnylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N,N-Tetramethyl-ethylendiamin, Pentamethyl-Diethylentriamin und höhere Homologe (DE-Offenlegungsschriften 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N -dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine (DE-Offenlegungsschrift 2 636 787), N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyloyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N,N,N-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-8-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine (DE-Offenlegungsschrift 1 720 633), Bis-(dialkylamino)alkylether (US-Patentschrift 3 330 782; DE-Auslegeschrift 1 030 558, DE-Offenlegungsschriften 1 804 361 und 2 618 280) sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre Amine gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 523 633 und 2 732 292). Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannten Mannichbasen aus sekundaren Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol, in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiare Amine als Katalysator sind z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid sowie sekundärtertiäre Amine gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 732 292.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z. B. in der DE-Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der US-Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z. B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden (DE-Offenlegungsschrift TO SHOW TO A MILE 1 769 043).

Die Reaktion zwischen NCO-Gruppen und Zerewitinofiaktiven Wasserstoffatomen wird auch durch Lactame und Azalactame stark beschleunigt, wobei sich zunächst ein Assoziat zwischen dem Lactam und der

MASTERS COM

Verbindung mit acidem Wasserstoff ausbildet. Derartige Assoziate und ihre katalytische Wirkung werden in den DE-Offenlegungsschriften 2, 962, 289, 2, 117, 576 (US-Patentschrift 3, 758, 444), 2, 129, 198, 2, 330, 175

: To us gen, als Katalysatoren verwendet, werden, Als organische Zinnverbindungen kommen neben thick in schwefelhaltigen, Werbindungen wie. Di-n-octyl-zinn-mercaptid (DE-Auslegeschrift 1 769 367; US-Patent--301 to a schrift, 3 645, 927) verzugsweise Zinn(II) salze von Carbonsäuren wie Zinn(II) acetat, Zinn(III) octoat, Zinn(II) ethylhexoat und Zinn(II) laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z. B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht.

eun aus Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind dabei Kombinationen aus organischen Metallverbindungen und Amidinen, Aminopyriet las dinen oder Hydrazinopyridinen (DE₁Offenlegungsschriften 2.434.185, 2.601.082 und 2.603.834).

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und 15. Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0.001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasser-The Costoffatomen, eingesetzton, his sacroyour day colored and and

stungtomen, eingesetzton அக்க கண்ணின் அளிக்க கண்கள் குடிய இதிக்கிய Schaumstabiji satoren. Als Emulgatoren கால கரி Oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie, Emulgatoren und Schaumstabiji satoren. Als Emulgatoren 20 kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusöl-sulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Dieethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphtylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwen-11.5 「Abber det werden. pp. 16 み名 (Bulleting)」 (Jahre exingles) からし

125 = Als. Schaumstabilisatoren kommen vor allem Rolethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. and the Dieser Verbindungen sind in allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z. B. in den US-Patentschriften 2:834-748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach Lüber Allophanatgruppen yerzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-: % 50%. Oftenlegungsschrift 2:558 523. La % sine % 100% of %

d) Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe wie Salzesäure oder organische Säurehalogeban 20. enide, ferner Zellregles der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalköhole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Tris-chlorethylphosphat. Trikresylphosphat, oder Ammoniumphosphat und polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen 35: Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenof the Substanzen. Weichmachern Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch 40 wurksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind m Kunststoff-Handbuch, Band VII. herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966.z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

жельный деп деп деп деп разучетна де де Polygrethan-Kunststoffe werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren, zur Umsetzung gebracht, wobel man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z. B. solcher, die in der US-Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungsrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

State of the

11 12 11

THE REST CARD THE DWG CARREST OF THE BOY

Bei der Schaumstoffherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z. B. Aluminium, oder Kunststoff, z. B. Epoxidharz, in Frage, In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgeer tien 55 mäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch, einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging"

gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z. B. aus den US-Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt. An Ausstein Institute auf eine Bekannt.

Market Garage

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel"; wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z. B. aus den DE-Offenlegungsschriften 2 121/870 und 2 307 589 bekanntgewohlen sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (bgl. GB-Patentschrift 1 162 517, DE-Offenlegungsschrift 2 153 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z. B. folgende Anwendung: Walzenbeläge, vor allem in der Druckindustrie, Hydrozyklone, Rohrauskleidungen, Verschleißschutz in wäßrigen Medien.

Beispiele

15

25

Ether-Vorprodukte (Polyether)

Beispiel I

In einem 100 I-Rührwerksbehälter aus V4A-Stahl mit geregelter Dampf-Manteilheizung, Kolonne und Aceotropabscheider wurden 70.8 kg (600 Mol) Hexandiol-1,6, 0,5 Kg Schwefelsäure und 3,5 I Toluol zum Sieden erhitzt. Ab 160° C Sumpftemperatur begann im Destillat die Ausscheidung von Wasser. Durch Einstellen der Toluolmenge wurde die Sumpftemperatur konstant auf 170° C gehalten. Im Verlauf von 11 h wurden 6,41 kg (356 Mol) Kondensationswasser erhalten. Dann wurde auf 90° C abgekühlt und mit 5 I Wasser 3 h lang verrührt. Nach Neutralisation mit 20.% iger Natronlauge auf PH 7 wurden im Vakuum bis zu einer Temperatur von 130° C (15 mbar) alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Danach wurde durch Druckfiltration Natriumsulfat abgetrennt. Man erhielt eine bei Raumtemperatur langsam erstarrende ölige, gelbliche Flüssigkeit mit einer OH-Zahl von 424,4, entsprechend einem Molekulargewicht von 264,4 und einem Ethergruppengehalt von 1,969 Mol pro Mol Produkt. Ausbeute 62,8 kg (96,8 % d. Th.).

Ein Anteil von 8 kg wurde der fraktionierten Destillation bei 0,5 mbar unterworfen und ergab: 1,45 kg Hexandiol (18,13 %), 3,18 kg Dihydroxy-dihexylether (39,8 %) und 3,37 kg Oligoether.

40 Beispiel II

In einem 6 I-Vierhalskolben mit Rührer, Kontaktharmometer, Kolonne und Wasserabscheider wurden 1.770 g (15 Mol) Hexandiol-1,6 und 2.400 g (15 Mol) Nonandiol-1,9 zusammen mit 12 g Naphthalin-1,5-disulfonsäure und Toluol (wiedergewonnen aus Beispiel I mit einem Gehalt von etwa 20 % Oxepan) erhitzt. Durch Zugabe oder Abnahme von Lösungsmittel wurde die Temperatur im Verlauf von 12 h unter dauerndem Sieden auf 175-177 °C gehalten. Dabei wurden 252 g (14 Mol) Wasser im Abscheider erhalten. Nach Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit 200 ml Wasser 2 h bei 90 °C verrührt und dann durch Einleiten von Ammoniak-gas neutralisiert. Nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile bis 130 °C, 12 mbar, wurde das Ammoniumsulfonat abfiltriert. Es wurde ein helles, niedrigschmelzendes Wachs der OH-Zahl 452 (Molekulargewicht 248) erhalten.

Ethergruppen-Gehalt: 0.92 Mol pro Mol Produkt.

क्षाता अरावास

Beispiel III-VIII

Analog Beispiel I bzw. II wurden die in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßten Ausgangsprodukte im 100 I-Kesselt hergestellt. Als Ausgangsprodukt wurde ausschließlich Hexandiol-1,6 und als Katalysator jeweils 0,37. Gew % Naphthalin-1,5-disulfonsäure eingesetzt. Das Lösungsmittel Toluol wurde jeweils bwiedereingesetzt, wobei der Anteil an Oxepan jeweils in abnehmendem Maße anstieg.

Die Produktausbeuten betrugen 96,5-98 % (je nach MG). Die Neutralisation erfolgte in allen Fällen mit

and Coher Ammoniak. Indicated as it also				(c. +)		e se ma			
एक वाह 10 और क्षण है। उस हिम्म विश्व समार्थ है में व	Selection (Compared to Compared to Compare	na amstor 1: Cellt a		e in the state of	a selj	1.1		1. 3 	•
internet i da 1976 est Cili Denova i la maglia este de melakolondo i 1996	րնքը 1	dan s	i : 4.	ne e e E	5 17 9 1 10 6	1 4 4	2 3 C	or d Local Autor	• •
15	Etherg pro Mo	3,78	1,5	1,34	0,70	0,76	3,15	on the super line	2 .
	<u>—</u>							er ogser segle Til state	
20	1 18						33		
	ku l cht	26	8,4	83	9,8	₹	333 EE	er e	
25	Molekul gewicht	49	268	25	188	19	43	en e	
one semilah galum da pot tampa tabak se	gr., is	را کار و آموو				W11.1 ·	er i fidi	•	- 11
កាស្ត្រី ប្រឹក្សីស្រែល ខ្លះ់ថា សម្រើប្រាស់ មនុស្ស លេខមិនប្រើក្រុម ១០ ឆ្នាំនិសា ៩១០ បាន ម៉ោល ប្រក្សាល់ ១០ សាស់ ស្រែសាស់ ស្រែសាស់ សម	Zah	∞ ```••	.a.a.° 2 ∞	ୁ ହେ _ଁ ଅଧି	. 6	₩.		n the about the standard section to the section	
i Bourge Chroso (More and David Henrier) on our const one end in our close the more for the purpose service is	. 7 0 € 1. € 14. 445 €	িজ (১ ১.১ - ১৫ ১১৮	i rili Mark	recub!	Titul i Autori	112		i ka ang kabupatèn Manggarang manggarang	u.
กับของ ความของกับ และ กระทับของกระทางการเกรียยของ จับเมื่อ วันการ (1002) กระทางการความของกับ การเกรส 35 และกร้าง เพลงการ ไท่ได้การ และแล้ว โดยสร้	ភ េស ÷ del	1.0mi (e. 1	1130.	Maria da	Deta H	erluar	itans.	Description	
The state of the s	emp Er	ा .0 1 :0 क€≅	170	170	. 12. 15. . 15. 15. 15. 15. 15. 15. 15. 15. 15. 15	170	180	State that are pro-	11.
40			· · · · · ·	_ 			- -	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
	. 96u							/gs, +o	3
of a common parameter of the contraction and a common parameter and the common contraction and	ිම් වැ.	P# 12 12	ιδ.		. N	tra:	5.	omiska za Anska ji Zina	
the median of the first of the second of the	Ver	ಕರ್ನ ಭ ಕನ್ನಡ	n .	* *		1, 364 1874	e din s	enter for Argulanter Stanton for	r*;-
un kameri kela mangat bebagai Angulya Libak kelendi Tiku kelulu 1900 di Pulat Masel Herber <mark>a H</mark> enga 215 No. 50 thi kelendi labah Banda kenda kelendika	6 9E 6		<u>.</u> ,} '	,					,
<u> </u>	ispie	111	· AI) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	ΛΙΙ	VIII	Sagara Alay	73
E	30			-	•	•	-		

1 LA 73Z 1 dH

EP 0 292 772 A2

5 Beispiel 1

On Palmage 3

U Coll to asminas a suppose

In einem 100 I-Rührwerksbehälter aus V4A-Stahl mit regelbarer Dampf-Mantelbeheizung, Füllkörperkolonne (2 m Höhe, 10 cm Durchmesser), auf 50 °C beheiztem Kondensator und Vorlage wurden 55,524 kg (210 Mol) Ether-Vorprodukt I und 38,52 kg (180 Mol) Diphenylcarbonat mit 1 g Dibutylzinnoxid als Katalysator bei 15 mbar erhitzt. Ab einer Sumpftemperatur von 135 °C begann Phenol abzüdestillieren. Die Kondensation wurde nun etwa 6 h bei dieser Temperatur vorangetrieben. In dieser Phase destillierte etwa die Hälfte der theoretischen Menge Phenol ab. Danach wurde während weiterer 6 h die Temperatur allmählich auf 200 °C gesteigert und so lange auf dieser Höhe belassen (2 h), bis kein Phenol mehr abdestillierte (Menge bis dahin: 32,9 kg = 97,2 %). Anschließend wurde mittels Ölpumpe der Druck auf 2 mbar abgesenkt und in weiteren 3 h bei 200 °C unter Vervollständigung der Kondensation restliches Phenol abdestilliert.

Man erhielt ein niedrigschmelzendes, schwach verfärbtes Wachs mit folgenden Daten:

OH-Zahl: 55,8

Molekulargewicht: 2.011 Erweichungspunkt: 31 °C

Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen: 1:0,585

Viskosität: 8.440 mPa.s bei 50°C

25 Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden im 4 I-Vierhalskolben 1.809 g (8,3 Mol) Dihydroxy-dihexylether aus Beispi I I mit 1.562 g (7,3 Mol) Diphenylcarbonat kondensiert. Man erhielt ein fast farbloses Wachs mit folgenden Daten:

30 OH-Zahl: 56,3

Molekulargewicht: 2.000 Erweichungspunkt: 32 C

Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen: 1:0,875

Ether- und Carbonatgruppen sind in dem Produkt alternierend angeordnet. Der Erweichungspunkt ist wegen des regelmäßigen Aufbaus etwas höher als bei Produkten mit vergleichbarer aber statistischer Anordnung der Gruppierungen.

Beispiel 3

40

Analog Beispiel 1 wurden 2.684 kg (10 Mol) Ether-Vorprodukt aus Beispiel IV und 624 kg (6 Mol) Pentandiol-1,5 mit 2.996 g (14 Mol) Diphenylcarbonat kondensiert. Man erhielt ein Polyether-Polycarbonat mit folgenden Daten:

OH-Zahl: 61,2

45 Molekulargewicht: 1.840

Erweichungspunkt: > 21 °C (schmalzartig)

Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen: 1:0,93

Viskosität: 3.400 mPa.s bei 50° C

50

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 2.480 g (10 Mol) Ether-Vorprodukt aus Beispiel II mit 1.712 g (8 Mol) Diphenylcarbonat kondensiert. Man erhielt ein Polyether-Polycarbonat mit folgenden Eigenschaften: OH-Zahl: 83,5

第四百年 经营业 不完

Molekulargewicht: 1.340 Erweichungspunkt: 26°C Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen: 1:0,87 de not erhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen zu Carbonatgruppe Viskosität: 1.200 mPa.s bei 50°C Beispiele 5-10 subsections and edecimas a grade real A Signature of the solution of no Molekulargewicht und Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen. Zum Einsatz gelangten die Vorprodukte der Beispiele III bis VIII und Hexandiol-1.6 in Abmischungen (Ausnahme Beispiel 5). Anstelle der Absolutmengen sind in der folgenden Tabelle 2 die Molverhältnisse der Reaktionspärtner angegeben: and the most of the first of the most section of the term of the second section of the sectio The first of Artificial Community (Community of Artificial Artific The first of the production of the group of the production of the first of the first of the first of the order STORY OF SUPERIOR OF A CHARLET OF SERVICE SOME STORY 20 S. B. Berry William Brown and the World Visited British British 25 name of the transfer of the method of the total of the property of the property of the contraction of in an ignoration of the contraction of the contract 15 1 5 18° 20065 Material respectively En wich ingromett. 37 13 Ventionally and the play are also making on a latter AND MOSS OF A SAND OF A MASS OF LEASTNESSAR RELEASE OF THE COST POR FORESCENESS OF THE CONTRACT OF THE CONTRAC where the second of the second anomatica series in the kindley in the contraction, 40 ÷ .. Figure 1. The track of the profession transferring grounds and the end one in the contrast suprempting the expectation of the control of the expectation of the control of t Anna Carandala a 45 ு நாகுக்கு இரியார் இது இருக்கு அதி Construction of accepting out the construction Carrier to the Carrier Carrier 50

de Millen en et elle 1. 1926 i selle de Media element? Heren i i julige elle seur elle dece de la grandia de m 55 mille sudi, mai de la distribute de Pala de e 9 après elle i toma de la mala di la manual di la manual di l 20 millen en di

. ; ; ; ;

1.00

with a the country was seen country by the Market and the prove the manufacture of responsibly that the Constitution of the of a great more than a section of the constitution of Larabing radia wy maku a mma degaet i ma walete ်ပ 5 1 C Serger Starting म अपूर्ण के कार में साम प्रा 15 2 in the second in da anculay 13.00 - 1 - 1 -30 A Section of the sect The second second as the contract of the second sec Service of the servic THE STORY OF BUILDING STREET, COMPLEX CONTROL SOFT NOT CONTROL 🖺 and de d the condition because of a contraction of संदूरित ६ क्षात्र में अपने में अपने में स्थाप के लेक्स अ**मेर अ**पने में continued to the telephone with the time 45 HEAVER S. W. J. J. S. The first of the second

Beispiele A - C

PU-Elastomeren mit guter Belastbarkeit, Verschließlestigkeit. Hydrolysenbeständigkeit und gleichzeitig gutem Tieftemperaturverhalten wurden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonat-diolen und Naphthylen-1,5-diisocyanat hergestellt.

Beispiel A 34

960 g (0,5 Mol) des in Beispiel 8 beschriebenen Diols wurden auf ca. 125 °C erwärmt, mit 210 g (1,00 Mol) Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt, sofort intensiv verrührt, und nach 2 Minuten im Vakuum entgast. In einer exothermen Reaktion entstand nach ca. 15 Minuten ein NCO-Prepolymer. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer 33 g (0,733 Mol) 1,4-Butandiol eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minuten in auf 110 °C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110 C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entständ ein Elastomer mit den in Jabelle 3 wiedergegebenen Eigenschaften.

24

Beispiel B

960 g (0,5 Möl) des in Beispiel 6 beschriebenen Diols wurden auf ca. 125 °C erwärmt, mit 210 g (1,00 Mol) Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt, sofort intensiv verrührt und nach 2 Minuten im Vakuum entgast. In einer exothermen Reaktion entstand nach ca. 15 Minuten ein NCO-Prepolymer. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer 33 g (0,733 Mol) 1,4-Butandiol eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110 °C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110 C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 3 wiedergegebenen Eigenschaften.

Beispiel C

30

50

890 g (0,5 Mol) des in Beispiel 9 beschriebenen Diols wurden auf ca. 125 °C erwärmt, mit 180 g (0,857 Mol) Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt, sofort intensiv verrührt und nach 2 Minuten im Vakuum entgast. In einer exothermen Beaktion entstand nach ca. 15 Minuten ein NCO-Prepolymer. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer 20 g (0,444 Mol) 1,4-Butandiol eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110 °C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110° C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 3 wiedergegebenen Eigenschaften.

Die Elastomeren nach Beispielen A. C. besitzen eine bemerkenswert niedrige Glasübergangstemperatur, hohen Weiterreißwiderstand, extrem geringen Abrieb sowie gute Dämpfungs- bzw. Modulwerte und eine sehr gute Hydrolysenbeständigkeit. Quellungsversüche in verschiedenen Chemikalien (Tabelle 4) zeigen eine insgesamte gute Quellbeständigkeit. Außer in Aromaten (Toluol, ASTM ÖL III) ist das Quellverhalten Esterurethanen (Vergleichsbeispiele g und ß) überlegen oder ebenbürtig.

Vergleichsbeispiel α

1.000 g (0.5 Mol) eines Polyethylenadioatdiols mit einem mittleren Molgewicht von 2.000 wurden auf ca. 125 °C erwärmt, mit 180 g (0.857 Mol) Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt, sofort intensiv verrührt und nach 2 Minuten im Vakuum entgast. In einer exothermen Reaktion entstand nach ca. 15 Minuten ein NCO-Prepolymer. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer 20 g (0.444 Mol) 1,4-Butandiol eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110 °C vorgewärmte Formen gegossen und

NI 200 0 GE

EP 0 292 772 A2

erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110 C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 3 wiedergegebenen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel β

5

20

25

30

35

40

45

50

1.000 g (0,5 Mol) eines hydroxyfunktionellen Polyesters, he gestellt aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molgewicht von 2.000, wurden auf ca. 125 C erwärmt, mit 180 g (0,857 Mol) Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt, sofort intensiv verrührt und nach 2 Minuten im Vakuum entgast. In einer exothermen Reaktion entstand nach ca. 15 Minuten ein NCO-Prepolymer. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer 20 g (0,444 Mol) 1,4-Butandiol eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110 C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110 C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 3 wiedergegebenen Eigenschaften.

32 1 7 277 1 43

a Kirgani, bilosolinsi		1	1					_	_	ery i	ന് ത	égl∰		D: "	110%		
5	,narform	. 8 35 100	144. 2	्-िट्य <u>े</u> । •	بخئون.	-45	×	0	1.00 0.00	88	9 9 9 8	9	owl. :	10	Triggeria Light Sec. (5 '4.1.'	4
						·	-	02	04				,	ört	r,	ار د	-
bne 5.70 to 1,444 to 20 1,900 to 1,444 year	115 /	क्षा भा	r hans	v jedaji	S do	-40	6 5	o	ဆို ဝ	4.9	2.2 2.2	23	. "	zerst	بازاری کهانگ	ں بر ماری ماری	
TELLS OF SECURITY OF THE SECUR	(1.35)	15 11.	$\mu \alpha = 1$		581	در بدد پرچه	,	03	02		1965 (1	, 	بولوپ ۲۰۰۰			sagera sagera	es
s otame i diametria, a s de la 15 65 se abent	(45 - 17) (40) - 577	ပ္ႏို	4	247	្ត (ម មក ១ភូ	S. C.	35.	Ö	6 0	65	4 W	56	4. *	31		y logar Naus Taras	,
L. Styl Condendation	28 Sect 1	zr setäå	dig tütir	tylgr	i isa	, , ;		£'0'	02	,.	201	11.1	ilisti i Nome	1112	i e ili Li e in	۱۳۰۱ استیمت ۱۳۰۰ استیمت ۱۳۰۱ استال ۱۳۰۱ استال	.; -}
20		, <u>o</u> ,	5 F2	33:	sine,, e-	-49	- 3 2 4	0	၉ဝ	52	2 K	5.7	· .	33	_		
						4		0,03	020,0								
25		Α	92			-44	-30		28		4 2			38	·		
						1	, (B		a)	(m/	a)			a)			÷
30						<u>၅</u>		;	(MPa	(KN/m	(APa	3		(MPa			
					_		•				35/B		•	3504)	í	600	
					53445)					53	ກຕ	53		5	1 0 0		
35		·		(mm)				٠		NIO)	(ASTM	(DIN		(DIN	77.0		
			_	E	(DIN					~			r in		n in		
70			505		ersuch					(Graves			agen		agen		
		Nr.	53	2 2 3 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3		tur				g (0	(C)		14 T		14 T		
45		lel	9	(0)	sbur	era	<u> </u>	ບ	ი გ ი	stan	(70,		ach		ach		
		isp	Q.	يبوه	'ing	tem.	00 C	200	100	der	sg Set	tät	n g	၁ ့၀	.e	ט פ	
50	e)	Nr. hsbe	A-Härte	Härt rlus	schw	anga	smax ei	bei	ei 1 bei	iBWi	nnur ion	tizi	חחחח	bei 80°C	Härt	כ ק ט	
•	116	piel leic	1	e D-	ions	berg	rung 11 b	fung	ul b fung	erre	nspa ress	elas	edsu	er b	- Y	.	
	Tabelle	Beispiel Nr. Vergleichsbeispiel	Shore	Shore D-Härte Abriebverlust	Torsionsschwingungs	Gasübergangstempera	Jamprungsmaxımum -Modul bei 20°C	Dampfung bei 20°C	-Modul bei 110°C Dämpfung bei 110°C	Weiterreißwiderstan	Bruchspannung Compression Set	Stoßelastizität	Bruchspannung nach	Wasser	Shore A-Härte nach	n n t	
55	H	a >	יט ו	o a	Ħ	<u>ن</u> ن		בו	, L	اعت	ט ע	U)	E)	ى	<i>u</i>) 3	, ,	

{:=

and the first and a comment of the state of

EP 0 292 772 A2

Tabelle 4 GUELLUNG IN LÜSUNGSMITTEE Stopfen 29 mm Durchmot Beispiel Nr. Volumenzunahme (%) Härte Shore A ASTM Öl II RT Gewichtszunahme (%) Volumenzunahme (%) Volumenzunahme (%) Härte Shore A Aceton RT Gewichtszunahme (%) Volumenzunahme (%) Härte Shore A Härte Shore A RT Gewichtszunahme (%) Volumenzunahme (%) Volumenzunahme (%) Härte Shore A Härte Shore A Härte Shore A Härte Shore A Härte Shore A Härt	20 (28 d Immersion)	12,5	0,21 0,2 0,2 0 0 0 0,5 0 93 93 93 - 7	93,2 43,43	83 85 50 98 10 83 85 85 - 6 72 74 76 36 9 91 92 94 53 11 82 83 82 - 6 0 0,3 0 1,3 6	83 83 9,0
QUE Gue N ispiel N gensulfi	IN LÖSI	29	88 88	8 88 8	(%) ahme (%) A (%) ahme (%) A A (%)	8888
	45	ispiel N	11	III	RT	gensulfi

Beispiel D

Herstellung eines sehr harten Elastomers mit guter Belastbarkeit, Hydrolysenbeständigkeit und gleichzeitig gutem Tief- und Hochtemperaturverhalten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonatdiolen und 4,4 -Diphenylethandiisocyanat (MDI).

Beispiel D₁

Herstellung einer Prepolymers aus dem in Beispiel 1 beschriebenen Polyethercarbonatdiol (1.000 - 0,5 Mol) und MDI (610 g - 2,44 Mol).

Flüssiges MDI wurde bei 70°C vorgelegt das Polyol (40°C) langsam unter Rühren zugegeben und 3 handen nachgerührt. Die Temperatur stieg nicht über 85°C.

Das fertige Prepolymer wurde anschließend unter Vakuum bei 85°C entgast.

TO EN

本を出っているないのにはならび

e stade can la reger le como reservo los constituos assets campo en comprese de las como en el como en el como

EL STREET

おこのはないのかのかっています。

60 c 13t 3 1 N S 11 9 12 14 44

NCO-Genalta Company of the Mark of the Mar

gefunden 9.76 %

. . .

Beispiel D₂

10

40

1.000 g. (2,324 Mol NCO) des oben beschriebenen Prepolymers Di wurden auf ca. 100° C erwärmt und unter Vakuum entgast. In dieses Prepolymer wurden als Vernetzer (260 g) 4-Chlor-3.5-diaminobenzoesäureisobutylester bei 90° C eingerührt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110° C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 h bei 110 C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 5 wiedergegebenen Eigenschaften. Das Elastomer besitzt eine bemerkenswert niedrige Glasübergangstemperatur, hohen Weiterreißwiderstand, relativ geringen Abrieb sowie gute Dämpfungs- bzw. Modulwerte. Die Wärmebeständigkeit und Hydrolysenbeständigkeit sind außerordentlich gut.

the second with the sale greater was because the control of the great great and the control of t

*

Gung J.

				MPa	1/64	a tome to the gr	o 1
,	765 (490 m) (2007) 365 (490 m) (43	And more designed	tanitelys i more gray	 197 зұты, 1660 	យ មេ អស្ ស ុខាពិត	dala des gandescolen Oges danad genom be Oges danad genom	
	10			n 15 W i 70°C	ach 15 bei 70	troduce so the second s	~ ()
			toring the look. The following the second s		1 S 8		
	15	MOM		pannur In Was	Shore in W	Carlon Ca	
	20	ND AUF		Bruchepannu chen in Was	Härte Wochen	Steen	
	Prija dra jera stor Prako e ⁿ da stoj	AS I ERE	្នាក់ ខេត្ត	to the area and a control of the area and a	n Karpilanas i	(10 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	n) a
	25 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	MERE B	2015 2015 2015 2015 2015 2015 2015 2015	. U - d€	- 55 - 55 - 50 - 50 - 50 - 50 - 50 - 50	Makerige of Decrees	
	30	ELASTO	(mm)	(%) (KN/n (MPa)	(MPa)	("C)	
-	വേൻ സ്ഥ്യാവുന്ന് (വേഗ്രൻ) ഗ്ര ഡർഡ് ഡർ ഡ്ര 2211	ng iskaga g hyis÷gad o ihia qayiqog		ស៊ីស៊ីស៊ី 🗸 🚣	Malpalpilla 1885 - Galettar 1991 - Koralla	agen et genne for Lington forthere to the lington Lington	
		CHAFTE	CDIN	CDIN CDIN CDIN	se st a red ^{er} (- Company (1997年) 1997年 - 東京教会 (1997年) 1998年 - 東東東京	,
	40	EIGENS		reuch	L	on AS1	.1
	n entra grecile. National entra sential National entra sential	sign til fögging för kom stog fördet kom man staggar hats	t met hek in sa todde hek i i tit era i ter si sat it	ungs von ger	Glasübergangstemperate -Modul -30°C 20°C		
	्राही चतुः हो । दिवस्य दशका है	at to the sa		Stopelastizität Witerreißwiderstand Bruchspannung Torsionsachwingungsv	angete -30°C 20°C 70°C	ng 200°C 200°C 70°C 110°C 9 Heat Distort	
	50	110 5 nfe1	Shore D-Härte Shore A-Härte Abriebver-lust	errei hepan	uberg Iul	mpfung naile H	
	 55	Tabelle Baienie	Shor Shor Abri	Stol W it Brud	Glar -Moc	Dämj T ne	***

77 (M) 1 (44)

Beispiele E und F

Herstellung von Elastomeren mit guter Belastbarkeit, Verschleißfestigkeit, Hydrolysenbeständigkeit und gleichzeitig gutem Tieftemperaturverhalten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyether-Polycarbonatdiolen und Toluenediisocyanat (TDI).

Beispiel E

10

20

30

40

Es wurde aus dem in Beispiel 7, beschriebenen Polyethercarbonatdiol ein Prepolymer durch Umsetzung mit überschüssigem TDI (80 % 2,4 TDI und 20 % 2,6 TDI) hergestellt. Um den Gehalt an freiem TDI möglichst niedrig zu halten, wurde das Prepolymer anschließend gedünnschichtet.

Kenndaten

NCO-Gehalt 4,30 %

Viskosität bei 70°C 2.250 mPa.s

freies TDI 0,2 %

Beispiel E2

1.000 g des in Beispiel E. beschriebenen Prepolymers wurden auf ca. 100° C erwärmt und mit (122,5 g) 4-Chlor-3,5-diaminobenzoesäure Isobutylester (90° C) als Vernetzer vermischt. Das reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110° C vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin nach wenigen Minuten.

Das resultierende Elastomer wurde 24 h bei 110 °C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 6 wiedergegebenen Eigenschaften.

Beispiel F

Es wurde aus dem in Beispiel 10 beschriebenen Polyether-Polycarbanatdiol ein Prepolymer durch Umsetzung mit überschüssigem TDI (80 % 2.4 TDI und 20 % 2.6 TDI) bergesteilt. Um den Gehalt an freiem TDI möglichst niedrig zu halten wurde das Prepolymer anschließend gedünnschichtet.

Kenndaten

NCO-Gehalt 6.1 %

Viskosität bei 70°C 1.500 mPa.s

freies TDI 0.3 %

Beispiel F₂

1.000 g des in Beispiel F. beschriebenen Prepolymers wurden auf ca. 100°C erwärmt und mit (165 g) 4-Chloro-3.5-diaminobenzoesäure Isobutylester (90°C) als Vernetzer vermischt. Dieses reagierende Gemisch wurde innerhalb von 1 Minute in auf 110 c vorgewärmte Formen gegossen und erstarrte darin in wenigen Minuten.

00

Das resultierende Elastomer wurde 24 Stunden bei 110 °C nachgetempert und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Es entstand ein Elastomer mit den in Tabelle 6 wiedergegebenen Eigenschaften.

000

EP 0 292 772 A2

Vergleichsnbeispiel γ und δ

Ähnliche monomerenarme Polyester-TDI-Prepolymere:

Desmodur VP PU 0137® und

^aDesmodur VP PU 0127@.

«Kenndaten:

10

30

35

PU 0137

NCO-Gehalt 3,4 ± 0,2 %

Viskosität bei 70°C ca. 2.500 mPa.s

freies TDI · unter 0,5-%----

PU 0127

NCO-Gehalt

6,8 ± 0,3 %

Viskosität bei 70°C ca. 1.500 mPa.s

freies TDI unter 0,5 %

Durch Abmischung dieser zwei Prepolymer kann der NCO-Gehalt im Bereich von 3,4 % und 6,8 % beliebig eingestellt werden. So weist z. B. eine Mischung von PU 0137 (3): PU 0127 (1) einen NCO-Gehalt von 4,7 % auf (entspricht ungefähr dem Prepolymer in Beispiel E) und eine Mischung von PU 0127 (3): PU 0137 (1) weist einen NCO-Gehalt von ca. 5,8 % auf (entspricht dem NCO-Gehalt in Beispiel F).

海点 二

Vergleichsbeispiel y

Analog Beispiel E wurde die obige Mischung mit 4,7 % NCO (1.000 g) mit (113 g) 4-Chloro-3,5-diamonobenzoesäure Ischutylester umgesetzt.

-Vergleichsbeispiel δ

Analog Beispiel F Wurde die obige Mischung mit 5,8 % NCO (1.000 g) mit 4-Chloro-3,5-diaminobenzoesäure-isobutylester umgesetzt.

des compre

ė.	50 55	, ,	Tabelle 6			ispi	V rgl 1chsbe	٠	Shor A-Härte	Shore D-Härte	#D1 19 AG 1 1GV	Torsionsachw		-Modul bei 20°C	Dampfung bei 20°C	-Modul bei 1	Dampfung bei 110°C	Wolterreibwiderstand	Compression	Brithepenning		nach Lagerung		Sruchspannung			Erdverrottun	(unter Spannung,
·	45	,		EIGEN		•	ichsbeispiel Nr.		•	•	ڍ	Torsionsachwingungsversuch			20° C	. 10° ຕຸ	110° ຕ	derstand	Set (70°C)	ר ש ר ב		12 Wochen				•	hnelltes	Warme,
	40			ENSCHAFTEN						S NIO)		(DIN		1,47	î şa	, M.		S NIQ)	(ASTM3		<u> </u>	in Wasser	e) Jā	3. Z 2 H 1	Z		nach 2	Feuchte) n
STATE .	35	: ,		N DER EL	· • •	Č _E yl	.7	e;	53505)		19105	53445)	-l,v	ن ر	€.		.' ,	53515) (~	(153512) () (#0c5 c	bei 700	हा है इंड	(C)	33005)	53505)	Monaten	nach 4 M
7 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	: (1) A	11 >	٠,	ASTOMERE	(0		ì, :	કેઇ તૃત્	÷	3.0		n Çr		MPa)		(MPa)	. a:	KN/m)	~; %	()	e Le	ر ان	 !	MPa)		, .	10, 11	Monaten:
	25	i e	· 151·	E BASTEF	5. 15.	면 2		a , .	63	€ 4 € 6 € 6) 1 11 20 N	7) (m) (3E 2	9 7	0,11	32	0,02	54	ું •ું	36	7	1. m	. ż	20	91	40	kein ^e sic	10, 11 k
15 k 8 y 1550/16	20 €. A	2 (<u>(</u> 5)	PLA	REND AUF T	9) E	٦ 2			86		3	. 41 5			0,10	53	0,05	8	42	37	ń	2 * 12 - 3 3 - 3(1)		35	95	54	htbarer A	ein sichtb
	15			<u>10</u>			>		66	41	46			1 1	1	1 3.	4.5	257	41	33	59		, A	zeratört	•	2100 2100 2100 2100 2100 2100 2100 2100	ngriff, 1	barer Ang
ŧ.	10					-	•		96	54	42			1 1	,	,	. 1	83	23	0	n H	10 x		zerstör	•		2 Probe	
	5			•							eta ki	ors d	Geps.	(⁵ 1-)(· ·	4.17	· W.,	1.7		: 1 42 (a (3	e les Atras		ند	· · .	,rin	zerstör) 1
													-	`													لد	j

STUGNATORINAS BUDBĀSCALS

Com Corealon (Am (C. 9)

្រាស់ ប្រជាជាធ្វើ មិន ប្រជាជ្រាស់ មិន បាកសាសាស់ មិន ប្រជាជ្រាស់ មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិន ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិស ប្រជាជាសិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិស្ស មិន ប្រជាជាសិស មិស្ស មិន ប្រជាជាសិស

provided dob neimor and att

Ansprüche

5

10

20

30

35

1. Hydroxyl-Endgruppen aufweisende Polyether-Polycarbonate mit MG von 500-12.000, bestehend aus Hexamethylengruppen und gegebenenfalls bis zu 50 Mol-% der Hexamethylengruppen aus Penta-, Hepta-, Octa-, Nona- oder Decamethylengruppen, die statistisch, alternierend oder blockweise durch Ether- und Carbonatgruppen verknüpft sind, wobei das Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen 5:1 bis 1:5 beträgt.

2. Polyether-Polycarbonate nach Anspruch 1, bestehend ausschließlich aus Hexamethylengruppen.

--- 3. Polyether-Polycarbonate nach-Anspruch 1 oder 2, bei denen das Verhältnis von Ether- zu Carbonat-

gruppen 3:1 bis 1:3 beträgt.

- 4. Verfahren zur Herstellung von Polyether-Polycarbonaten nach Arlsprüchen 1-3, dadurch gekennzelchnet, daß man in der ersten Reaktionsstufe Polyetherdiole mit MG von 150-500 durch an sich bekannte Veretherung von Hexandiol-1,6 und gegebenenfalls Heptandiol-1,7 Octardiol-1,8 Nonandiol-1,9 oder durch Einwirkung von Basen auf entsprechende Reaktionsgemische von α,Ω-Diolen, α,Ω-Halogenalkoholen und α,Ω-Dihalogenalkanen herstellt und in der 2. Reaktionsstufe die Polyetherdiole in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls zusammen mit Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9 oder Decandiol-1,10, mit Diarylcarbonaten, Dialkylcarbonaten, Dioxolanoneir, Hexandiolbischlorkohlensäureestern, Phosgen oder Harnstoff zu Polyether-Polycarbonaten mit MG von 500-12,000 umsetzt, wobei der Anteil der Diole außer Hexandiol höchstens 50 Mol-% in den beiden Reaktionsstufen ausmachen darf.
- 5. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethan-Kunststoffen durch Umsetzung von höhermolekularen, mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls weiteren niedermolekularen Di- und Polyolen, niedermolekularen Kettenverlängerern und gegebenenfalls Treibmitteln mit Di- und/oder Polyisocyanaten nach dem Ein- oder Zweistufenverfahren, gegebenenfalls in inerten Lösungsmittein oder in wäßriger Emulsion und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekulare Hydroxyverbindung zumindest zu 50 Gew.-% aus Polyether Polycarbonaten nach Ansprüchen 1 3 bestehen.

The average of a poet indesignant definance of forces and supposed of the second of th

*-

<u>}</u>.

40

45

50

Office européen des brevets

A 1578 4 15

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

oral provide state of the first state of the first analysis in which The standard of the standard tests the controller productions of the standard of the standard

on it grafts somethings in the subscience of following to a consequence of some some some some some some some

- (3) Priorität: 21.05.87 DE 3717060 (1) AMERICONICO
- Truggers from a devial solders and five fire storousmen Veröffentlichungstag der Anmeldung: "pionetgeh di 30,11.88 Patentblatt 88/48 1,5 mm siberior cano.
- standarde file to be a first of the file o Benannte Vertragsstaaten:

 AT BE CH DE ES FR GB IT LINL SE
- Recherchenberichts: 02.11.89 Patentblatt 89/44

was a state good from an indigenous consented that United a set consider as a contact to an de femilia geor, enjouenementalism

1 Anmelder: BAYER AG

i de la composition La composition de la D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Carlandard Floring telephology and the contract of

- ② Erfinder: König, Klaus, Dr. Zum Hahnenberg 40 Erfinder: Barnes, James Michael Bechhausen 60 D-5632 Wermelskirchen(DE)
- All the state of the state who while the state of the control of Polyether-Polycarbonat-Diole, ihre Herstellung und Verwendung als Ausgangsprodukte für Rolyurethankunststoffe, and a strong page side control of the second of the second second second second second
 - (7) Hydroxyl-Endgruppen aufweisende Polyether-Polycarbonate mit MG von 500-12.000, bestehend aus Hexamethylengruppen und gegebenenfalls bis zu 50 Mol-% der Hexamethylengruppen aus Penta-, Hepta-, Octa-, Nona- oder Decamethylengruppen, die statistisch, alternierend oder blockweise durch Ether- und Carbonatgruppen verknüpft sind, wobei das Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen 5:1 bis 1:5 beträgt.



FPO FORM I

The contraction of

Summer-der Anmeldung

- 4. I

EP 88 10 7467

### ANNEDING and CI ### Ansprüche 1, 3, 5; Spalte 11, 'Zerlien' ### Ansprüche 1, 3, 5; Spalte 11, 'Zerlien' ### C 08 G 18/44 ### C 08 G 18/44 ### C 08 G 18/44 ### C 08 G 18/40 ### D	· · · · · .	ategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit der maßgeblichen Te	IIP ''	Betrifft	KLASSIFIKATION DEP
Anspruche 1, 3, 5, Spatte 11, Zevien C 08 G 18/10 D, A US-A-4 463 141 (I.M. ROBINSON) Ansprüche 1, 3 3 Ansprüche 1,	' '' :	Δ	11944-4 634 743 (F.C. D	D.TED)	- 15	S WAS THE S
46-57 * US-A-4 463 141 (I.M. ROBINSON) 1 ** Ansprüche I, 3 * ** ** ** ** ** ** ** ** **	11 1 14	(18 m.)	* A = = = = = = = = = = = = = = = = = =	AL 11 CONTRACTOR	the state of	1 0 00 0 0 0 100
US-A-4 463 141 (1 M. ROBINSON) *Ansprüche 1, 3 ** *Ansprüche 1,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	i in the book of			k in teganinglig	1
D. A. W. Anspyüche 1, 3 * Anspyüche 1, 3		., .		. e. e.	1	1 00 0 10/44
Ansprüche 1, 3 * Ansprüch 1, 3 * Ansprüche 1, 3 * Ansprüch 1, 3 * Ansprüche 1, 3			1	ecite ^e # .	4	U 08 G 18/10
Ansprüche 1, 3 * Ansprüche 1,	- 41(a) 11 (D,A	US-A-4 463 141 (I.M. R	OBINSON)	1	
Received and the control of the cont	- (3.)	at	* Ansprüche 1.3 *	·		
Der verliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. Recherchenen	95 m	the star				: .*
Der verliegende Recherchenhericht wurde für alte Patentansprüche erstellt. Recherchenen.			the state of the s		एक्ट पूर्व केन्द्र । ०	The articles of the single section
Der vorliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erseitlit Recherchendericht wurde für alle Patentansprüche e	• • • ;	3.5 4.55		hac the many	[12 h / 20	17、1連手とディな話話。
Der verliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt.			the after a second	The second of th	[[] 1	ते हें । सम्हार हरू, १५
Der verliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		257 F W	The state of the s	betsiva da a ana a	10 100	*************************************
Protection of the control of the con			1			francis a amaign
Der verliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Auschändigung der Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchang Recherchang Recherchan				1	17	r Stanish Marada
RECHERCHIERTE A straight of the straight of t			1	er Sy.	Marie Carlo	100
Recylinger of the second of th	· y contracte		10 May 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10			
Recylinger of the second of th	10 41 1	· f · · f	The state of the s	e gere	1	1
Receptorer to the control of the con	₹ 1	Tarana,	ass. 14		Mar 2 1199	of the good mark it is
Action of the control					f	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
RECHERCHIRTE An analysis of the state of th	2.1	,	Port で、 しゃき さほうこうきゃく (44m) /			
RECHERCHIERTE A straight of the straight of t	1 .		and the state of t	The state of the s	26 ⁶⁹ 17	भ जन्में अर्थ अर्थ अर्थ होता ।
RECHERCH RATE An analysis of the second of	on a value			the gar of the contract of		Partis for the transport
RECHERCH RATE An analysis of the second of		3	The second secon	17,3941	Strain section	Single H.
An included the many states are stated at the state of th	· • • • • • • •	:		SHORT CHEROLE	1.1.	The state of the s
Control borns And the state of	2000	, k j. 219	landa da de la companya de la compan	्रिक । १९५५ पूर्वका प्रकारता (स्व. ४)	to a strain of	SACHGEBIETE (Int. Cl.4
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt in der Abschaltstatun der Repherche	14		and the contract of the contra	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	dibin rai	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
district of the second of the		9.483 5	The state of the s	The transfer of the second of	Materia . The	Cico Como
district of the second of the	1 .50 140	ं । त	and the first of the first of the second	the state of the s	UV 40:0803	C CO G
The product of the pr	11.	Mark the second	train a surpression at the state of the stat	TO A STATE OF THE SECOND SECONDS	, , , , ,	in the state of the state of
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt.	ota 👆		In Title 701705 MORE HAR HAR FREED AND			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt der Bestehenden der Bestehende der Bestehenden der B			LCL SCOOL a CONTROL Source and Arrange of the arrange of the control of the contr			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilte.	ng ta bi	0.796	id to be the second of the first		687	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt	Trips r	1 17 13	the management of the second			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt.	, ,]	3.25	MARKET CONTRACTOR OF THE STATE			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Rechercheucht 1992 Canada 1992 C			100 to a first open and the first open and the	real of tale on the difference	of the following	1995年1996年1996年1996年1996年1996年1996年1996年
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt. Rechercheucht 1998 Abschlußdatum der Recherchen.	", eta ele		THE STATE OF THE S	And Edit Sal Read of		Programme of the control of the cont
Der vorliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchenert	1		1 A 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	sario adata, and arite	1 13 2 1.	to the annual control
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Recherchenert	S 15 0	And the second	leder that could be not be the			
Der vorliegende Recherchenhericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Recherchenert	State of the state	1 1 1.	I was the transfer of the first of the contract of the con-	in Thank in my Manney	775. 1 M -	2. 2 Pain 1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Recherchenert	J. 14 2977		Att Matter to the first the contraction of the cont	The Company of the control of the co		he was the second
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Recherchenert		130 (1.15)	The second of th			Programme of the programme
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt		31 7 7 7 7 1	THE REPORT OF THE PROPERTY OF THE PARTY OF T	and the state of t		ကြောင်းသော သန္တေများမှ
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchenert		100	production of the state of the production of the	ing that the Millian is a fine to the mill		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchenert Abschlußdatum der Recherche			# tax in the control of the first in the control of	I Make Mark of mining		1 **
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchenen Abschlußdatum der Recherche	1		the grant was a second	 State Participation of the State States 	1 25 May 100	200
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt Recherchenert Abschlußdatum der Recherche				The state of the s		The state of the s
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ersteilt Recherchenert Abschlußdatum der Recherche Prufer	L	1 . 5.1	18 July 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19	1 (" * 10 " + 5 (m) * 5 (d)	destroy	
Recherchenert Abschlußdatum der Recherche Prufer		Der vo		ille Patentansprüche erstellt	1	
	• +	·	Recherchement is a price	Abschlußdatum der Recherche		Prufer
DEN HAAG	(170403)	r DI	EN HAAG	02-08-1989	VAN	PUYMBROECK M.A.

- X : von hesonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
- anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
 A: technologischer Hintergrund
 O: nichtschriftliche Offenharung
 P: Zwischenliteratur

- E: älteres Patentdukunent, das jedoch erst am oder nach den Anmeldedatum veruffentlicht worden ist D.: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Grunden angeführtes Dokument
- & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes and on a Dokument Commence to the Commence of the Commence